

# Prepn. of single-crystal silicon@ from granular poly:silicon@ - using two-compartment quartz melting crucible

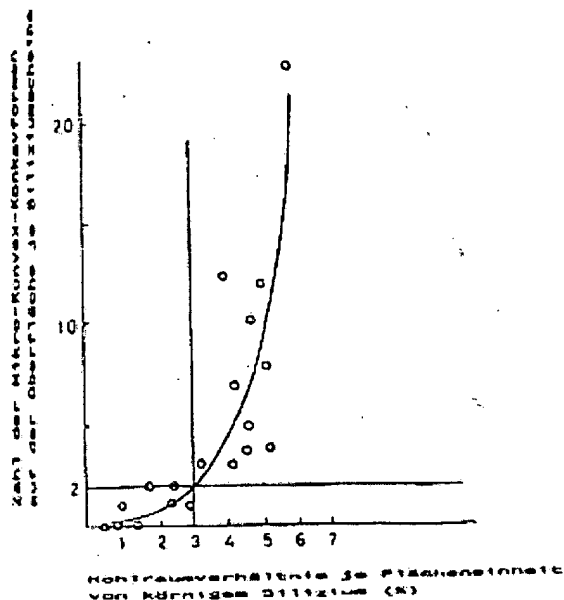
Patent number: DE4201546  
Publication date: 1992-07-23  
Inventor: OHMURA MASANORI (JP); ISHII SHINJI (JP)  
Applicant: NIPPON KOKAN KK (JP)  
Classification:  
- international: C01B33/03; C30B15/02; C30B29/06  
- european: C30B15/00, C30B15/02  
Application number: DE19924201546 19920122  
Priority number(s): JP19910020307 19910122; JP19910072036 19910313

## Abstract of DE4201546

A new process for mfg. single crystals comprises: preparing a separator element which divides the interior space of a quartz crucible, which is disposed inside a chamber, into a section for growing a single crystal and a section for melting the starting material, and which has a small opening to permit molten Si to flow through; continuously feeding granular polysilicon starting material into the starting material melting section; introducing argon at atmos. pressure into the chamber to create a reducing atmos. and contacting a seed crystal and a central region of the surface of the melt inside the single crystal growth section. The granular polysilicon starting material has a ratio of voids per unit of area of granular polysilicon ratio of 0-3%.

The polysilicon starting material has a specific surface not greater than 1000 cm<sup>2</sup>/g, and its treated to smooth its surface, most pref. in a fluorine-contg. acid soln. The granular polysilicon is mfd. from the decomposition of silane or trichlorosilane in a fluidised bed.

USE/ADVANTAGE - The Si single crystal produced are used in the mfr. of integrated circuits. The process permits granular polysilicon to be fed continuously, whilst minimising the formation of micro-convex and micro-concave shapes on the surface of the Si wafer produced.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 01 546 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 30 B 15/02**  
C 30 B 29/06  
C 01 B 33/03  
// C 30B 15/14, 15/30,  
G 01B 21/30

⑳ Aktenzeichen: P 42 01 546.4  
㉔ Anmeldetag: 22. 1. 92  
㉕ Offenlegungstag: 23. 7. 92

DE 42 01 546 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
22.01.91 JP 3-20307 13.03.91 JP 3-72038

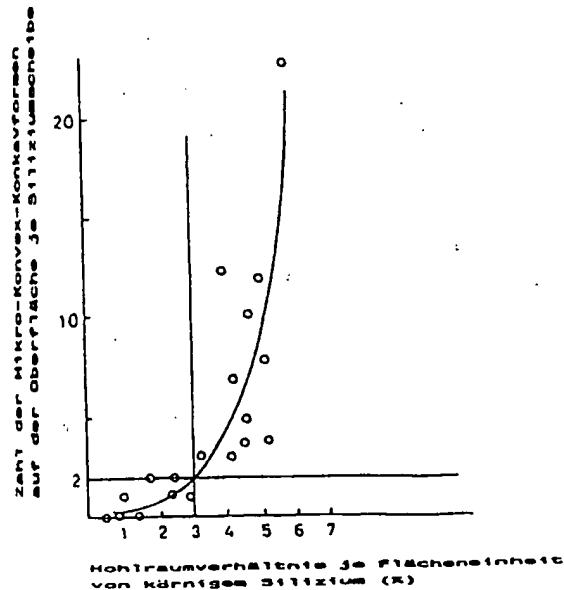
㉑ Anmelder:  
NKK Corp., Tokio/Tokyo, JP

㉒ Vertreter:  
Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., 5000 Köln;  
Sieckmann, R., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., 4300 Essen;  
Füssel, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 5630  
Remscheid-Lennep

㉗ Erfinder:  
Ohmura, Masanori; Ishii, Shinji, Tokio/Tokyo, JP

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Einkristallen

⑤7 Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines Siliziumeinkristalls unter Verwendung eines körnigen Polysiliziums offenbart, bei dem ein Siliziumeinkristall bei kontinuierlicher Zufuhr von körnigem Polysiliziumausgangsmaterial gezogen wird, wobei das körnige Polysilizium ein Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit von größer als 0% aber nicht größer als 3% oder eine spezifische Oberfläche von nicht größer als 1000 cm<sup>2</sup>/g aufweist. Bei einer Siliziumscheibe, die durch Verarbeitung eines Einkristalls, welcher nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Einkristallen gebildet wurde, hergestellt wurde, kann die Anzahl der auf dem Wafer entstandenen Mikro-Konvex-Konkavformen erheblich reduziert und ein hoher Reinheitsgrad der Oberfläche der Siliziumscheibe erhalten werden, so daß diese Siliziumscheibe in Hochgeschwindigkeitsvorrichtungen eingesetzt werden kann.



DE 42 01 546 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Einkristallen, insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Einkristallen, bei dem ein Siliziumeinkristall gezogen wird, während körniges Polysilizium-Ausgangsmaterial kontinuierlich einer Siliziumschmelze zugeführt wird.

Mit dem Fortschritt bei der Integration von Schaltkreisen bzw. Einheiten ist die Nachfrage nach der Herstellung hochwertiger Siliziumeinkristalle mit großen Durchmessern gestiegen. Um dieser Forderung nachzukommen, ist es vorteilhaft, als Verfahren für die Herstellung von Einkristallen ein kontinuierliches Czochralski-Verfahren einzusetzen (im folgenden mit "kontinuierliches CZ-Verfahren" abgekürzt; beispielhaft dafür sei genannt die JP-Patentveröffentlichung Sho-40-10 184). Dabei wird ein Einkristall bei kontinuierlicher Zufuhr eines Ausgangsstoffs gezogen. Da der spezifische Widerstand, die Sauerstoffkonzentration usw. in Wachstumsrichtung eines Blocks und in der Siliziumscheibe (sogenannter Wafer) nur wenig variieren im Block aber gleichbleibend sind, kann ein langer Einkristall mit großem Durchmesser ohne Beschränkung der ursprünglichen Beschickungsmenge eines Schmelztiegels gezogen werden.

Im Hinblick auf das zuzuführende Ausgangsmaterial wurde eine Technik entwickelt, bei der körniges, durch thermische Zersetzung von Silan oder Trichlorsilan hergestelltes Polysilizium einer Vorrichtung zugeführt und ein Einkristall kontinuierlich gezogen wird (beispielhaft seien genannt die ungeprüften JP-Patentveröffentlichungen Sho-61-3 61 797 und Sho-62-2 41 889).

Vorteilhaft beim Einsatz dieses körnigen Polysilizium-Ausgangsmaterials ist, daß die zugeführte Ausgangsmaterialmenge problemlos gesteuert werden kann.

Als weiteres kontinuierliches CZ-Verfahren sei das der ungeprüften JP-Patentveröffentlichung Hei-1-2 82 194 genannt, in der ein Einkristallherstellungsverfahren offenbart wird, bei dem die Menge an Restwasserstoff oder Restchlor in einem körnigen Siliziumausgangsmaterial bestimmt wird, um das beim Schmelzen des Ausgangsmaterials auftretende Spritzen zu reduzieren. In der ungeprüften JP-Patentveröffentlichung Hei-2-18 376 wird ein Verfahren offenbart, bei dem am oberen Ende eines Führungsrohres für die Zufuhr körnigen Ausgangsmaterials eine Schutzvorrichtung angebracht ist, um unruhige Bewegungen einer Siliziumschmelze und damit das Strukturverlustverhältnis eines gerade gezogenen Siliziumeinkristalls zu reduzieren.

Diese Untersuchungen sind zwar durchgeführt worden, um der durch das hohe Niveau der Integration und der Schnelligkeit von Einheiten gestiegenen Nachfrage nach hochwertigen Siliziumscheiben zu entsprechen, doch diese das kontinuierliche CZ-Verfahren betreffenden Patente sind nur auf die Stabilität bei der Herstellung von Einkristallen gerichtet und entsprechen demnach nicht der Forderung nach hochwertigen Siliziumscheiben, deren Qualität bei großen Durchmessern besonders hoch sein muß.

So ist z. B. bei der Qualitätsbeurteilung von Siliziumscheiben der Reinheitsgrad ihrer Oberflächen immer wichtiger geworden. Als Normen für die Oberflächenreinheit sind zu nennen:

1) Die Anzahl kleiner Staubkörnchen, Partikel genannt;

2) Die Anzahl an Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche sowie  
3) Die Menge an Schmutzstoffen auf der Metalloberfläche.

Zur Verbesserung der Oberflächenreinheit von Wafern wurden bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt.

Bei den unter (1) genannten Partikeln handelt es sich um Fremdstoffe, die beim Schleif- und Reinigungsverfahren einer Siliziumscheibe entstehen, die glatte Oberfläche der Siliziumscheibe ist mit Partikeln wie z. B. Staub besprenkelt.

Bei den unter (2) genannten Mikro-Konvex-Konkavformen handelt es sich um sehr kleine, grobe Substanzen, die nicht größer als 10 µm sind und mit denen die Oberfläche der Siliziumscheibe besprenkelt ist. Sie entstehen bei einer Veränderung der geometrischen Form auf der Oberfläche der Siliziumscheibe, wohingegen die unter (1) genannten Partikel sich vom Wafer unterscheidende Fremdstoffe sind.

Die unter (1) und (2) angegebenen Punkte werden mit einem Oberflächenprüfgerät quantitativ gemessen und es kommt vor, daß die Zählung der unter (2) genannten Phänomene in die Anzahl der Partikel eingerechnet wird.

Bei einer Siliziumscheibe, die durch Verarbeitung eines Siliziumeinkristalls, welcher mit dem kontinuierlichen CZ-Verfahren unter Verwendung des vorstehenden körnigen Polysiliziums als Ausgangsmaterial entstanden ist, hergestellt wurde, kommt es vor, daß mehrere Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche erscheinen. Diese Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche werden, wie oben erwähnt, von einem Oberflächenprüfgerät ebenfalls als Partikel gezählt. Um die geforderte hohe Oberflächenreinheit bei Siliziumscheiben, die in 16-Mbit Speichereinheiten o. ä. eingesetzt werden und z. B. nicht mehr als 10 Partikel auf einer 20,32 cm (8 inch) Siliziumscheibe aufweisen, zu erreichen, muß auf der gesamten Oberfläche der Siliziumscheibe nicht nur die Zahl 10 als Maximum eingehalten, sondern auch die anderen Oberflächendefekte so gering wie möglich gehalten werden.

Nach ASTM F154-84 bedeuten Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche einer geschliffenen Scheibe, daß sich dort Vertiefungen, Orangen- oder Elefantenhaut oder Kratzer befinden. Als Ursachen dafür wurde beschrieben, daß Vertiefungen durch mangelhaftes Schleifen, Orangenhaut durch extrem hohe Schleifgeschwindigkeiten oder ungleichmäßigen Verlauf von Schleifflüssigkeit und Kratzer durch Einmischen von Fremdstoffen in die Schleifflüssigkeit entstehen.

Diese Konvex-Konkav-Formen werden bei der Verarbeitung von außen auf die Oberfläche gebracht. Die Anzahl der Konvex-Konkavformen, um die es in der vorliegenden Anmeldung geht, konnte nicht verringert werden, selbst wenn Maßnahmen gegen die beschriebenen Ursachen ergriffen wurden.

Im Hinblick auf die Form dieser von außen eingebrachten oberflächlichen Konvex-Konkavformen liegen Studien vor, nach denen es sich bei den Vertiefungen um Aushöhlungen mit unscharfen Umrissen in der Größenordnung von etwa 10 µm handelt, die Elefantenhaut eine Oberflächenrauheit darstellt, deren Ausmaß im Bereich von Millimetern liegt und die Kratzer sogenannte Defekte sind, die, bezogen auf ihre Länge, schmal sind. Diese Oberflächen-Konvex-Konkavformen liegen auf der Oberfläche der Siliziumscheibe un-

geordnet verteilt vor und können sich an beliebigen Stellen z. B. in der Mitte oder am Rand befinden, so daß diese von außen eingebrachten Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche nicht als Partikel gezählt werden und sich daher offensichtlich genau darin von den von den Erfindern der vorliegenden Anmeldung beobachteten und weiter unten beschriebenen Oberflächen-Mikro-Konvex-Konkavformen unterscheiden, d. h., diese von außen eingebrachten Konvex-Konkavformen der Oberfläche werden nicht als Partikel gezählt.

In einem Bericht über solche nicht von außen eingebrachten Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche wurden kleine Einsackstellen, die sich nach Reinigung mit SC1 (flüssiges Ammoniak und Wasserstoffperoxid) als Partikel darstellten gemäß einer Abhandlung von Furuya et al. in den Extended Abstracts, 29p-R-15 und 16 (37. Frühlingstreffen) offenbart, Japanische Gesellschaft für angewandte Physik und verwandte Gebiete.

Dieser Bericht bezieht sich jedoch auf Kristalle, die durch ein chargenweises CZ-Verfahren — und damit vom kontinuierlichen CZ-Verfahren abweichendes Verfahren — gezogen wurden. Außerdem unterscheiden sich die in dem Bericht genannten kleinen Vertiefungen von den in der vorliegenden Anmeldung angesprochenen Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche dadurch, daß diese kleinen Vertiefungen durch Wiederholung der Reinigung mit SC1 langsam größer werden, wohingegen die Mikro-Konvex-Konkavformen der Oberfläche sich durch wiederholte Reinigung mit SC1 nicht verändern.

Der Unterschied bezieht sich auch auf die Verteilung und die Form: die kleinen Einsackstellen entstehen, als wenn es sich um Aufrauhungen der Oberfläche einer Siliziumscheibe handelt, ihre Größe und Tiefe beträgt höchstens 0,5 µm oder weniger bzw. 0,06 µm oder weniger. Andererseits entstehen die in der vorliegenden Anmeldung angesprochenen Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche meistens im Mittelbereich einer Siliziumscheibe, ihre Größe und Tiefe liegt im Bereich von Mikrometern.

Ausführliche Untersuchungen der Erfinder der vorliegenden Anmeldung über die Merkmale der Oberflächenreinigung von aus einem Einkristall hergestellten Siliziumscheiben, die Folgen ihres Einflusses auf die Herstellung von Einkristallen, bei der ein körniges Siliziumausgangsmaterial kontinuierlich zugeführt wird, ergaben die folgenden Ergebnisse:

- 1) Eine aus einem Einkristall, der durch kontinuierliche Zufuhr von körnigem Polysilizium gezogen wurde, hergestellte Siliziumscheibe weist wesentlich mehr Oberflächen-Mikro-Konvex-Konkavformen auf als eine Siliziumscheibe aus einem Einkristall nach dem üblichen CZ-Verfahren.
- 2) Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche werden eingeteilt in solche, die von außen eingebracht wurden und solche, die auf natürliche Weise entstanden sind; die natürlich entstandenen kommen häufiger vor als die von außen auf eine Siliziumscheibe aus einem Einkristall, der mit kontinuierlicher Zufuhr hergestellt wurde, eingebrachten. Dies ist ein Unterschied zwischen einer Siliziumscheibe aus einem durch kontinuierliche Zufuhr entstandenen Einkristall und einer, die aus einem Einkristall nach dem gewöhnlichen CZ-Verfahren hergestellt wurde.
- 3) Es besteht eine enge Beziehung zwischen natürlich entstandenen Mikro-Konvex-Konkavformen

auf der Oberfläche und dem zuzuführenden Ausgangsmaterial.

Die vorliegende Erfindung stützt sich auf diese neuen Erkenntnisse und betrifft ein Herstellungsverfahren für Einkristalle, bei dem körniges Polysilizium kontinuierlich zugeführt wird.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die vorstehenden Probleme des Standes der Technik zu lösen.

Es ist ferner Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines Siliziumeinkristalls unter kontinuierlicher Zufuhr von körnigem Polysilizium bereitzustellen, bei dem natürlich entstandene Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche einer aus dem Einkristall hergestellten Siliziumscheibe auf ein Minimum reduziert werden.

Auf der Basis der vorstehenden Erkenntnisse und als Ergebnis von Überlegungen, ein Verfahren zur Verringerung von Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche, die sich als sehr kleine Defekte darstellen, bereitzustellen, sind die Erfinder der vorliegenden Anmeldung zu folgenden Verfahren gelangt.

Um die vorstehenden Ziele zu erreichen, umfaßt das Verfahren zur Herstellung von Einkristallen gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung die folgenden Schritte:

Bereitstellung eines Trennelements, das den Innenraum eines Quarztiegels, der innerhalb einer Kammer angeordnet ist, in einen Abschnitt zur Züchtung eines Einkristalls und einen Abschnitt zum Schmelzen des Ausgangsmaterials unterteilt und eine kleine Öffnung aufweist, die den Durchfluß einer Siliziumschmelze ermöglicht; kontinuierliche Zufuhr von körnigem Polysilizium in den Ausgangsmaterial-Schmelzabschnitt; Einleiten eines atmosphärischen Argons in die Kammer, um darin eine druckreduzierte Atmosphäre zu schaffen; Herstellung des Kontakts zwischen einem Impfkristall und einem Mittelbereich der Oberfläche der Schmelze innerhalb des Einkristall-Züchtungsabschnitts und Ziehen des Impfkristalls mittels einer Drehvorrichtung, wobei das zu verwendende körnige Polysilizium ein Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit im körnigen Polysilizium von mehr als 0% aber nicht mehr als 3% aufweist.

Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung besteht das Verfahren zur Herstellung von Einkristallen aus den folgenden Schritten:

Bereitstellung eines Trennelements, um einen Quarzschmelztiegel, der sich innerhalb einer Kammer befindet, in einen Abschnitt zur Züchtung eines Einkristalls und einen Abschnitt zum Schmelzen des Ausgangsmaterials zu unterteilen, wobei das Trennelement eine kleine Öffnung aufweist, die den Durchfluß einer Siliziumschmelze ermöglicht; kontinuierliche Zufuhr von körnigem Polysilizium in den Ausgangsmaterial-Schmelzabschnitt; Einleiten von atmosphärischem Argongas in die Kammer zwecks Bildung einer druckreduzierten Atmosphäre innerhalb der Kammer; Herstellen des Kontakts zwischen einem Kristallkeim und der Mitte der Schmelzoberfläche im Einkristall-Züchtungsabschnitt und anschließendes Ziehen des Kristallkeims mittels einer Drehvorrichtung, wobei das zu verwendende körnige Polysilizium eine spezifische Oberfläche von nicht größer als 1000 cm<sup>2</sup>/g aufweist.

Die Erfindung wird anhand der beiliegenden Zeichnungen bzw. Abbildungen näher erläutert.

Fig. 1 ist eine schematische Schnittansicht zur Erläuterung einer Vorrichtung zur Herstellung eines Einkristalls.

stalls, wie sie in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird.

Fig. 2 ist eine Lichtmikroskopaufnahme (in 700-facher Vergrößerung) einer Mikro-Konvex-Konkavform auf der Oberfläche einer Siliziumscheibe A.

Fig. 3 ist eine Lichtmikroskopaufnahme (in 700-facher Vergrößerung) einer Mikro-Konvex-Konkavform auf der Oberfläche einer Siliziumscheibe B.

Fig. 4 ist eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme (10 000-fache Vergrößerung) einer Mikro-Konvex-Konkavform auf der Oberfläche der Siliziumscheibe A.

Fig. 5 ist eine REM-Aufnahme (7000-fache Vergrößerung) einer Mikro-Konvex-Konkavform auf der Oberfläche der Siliziumscheibe B.

Fig. 6 ist eine REM-Aufnahme (7000-fache Vergrößerung) einer Oberflächen-Mikro-Konvex-Konkavform bei geneigter Siliziumscheibe.

Fig. 7 ist eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen dem Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit (%) des körnigen Siliziums und der Anzahl an Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche eines Wafers.

Fig. 8 ist eine REM-Aufnahme (10 000-fache Vergrößerung), die das Hohlraumverhältnis des körnigen Siliziums A zeigt.

Fig. 9 ist eine REM-Aufnahme (10 000-fache Vergrößerung), die das Hohlraumverhältnis des körnigen Siliziums B zeigt.

Fig. 10 ist eine REM-Aufnahme (10 000-fache Vergrößerung), die das Hohlraumverhältnis des körnigen Siliziums C zeigt.

Fig. 11 ist eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen der spezifischen Oberfläche ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) von körnigem Silizium und der Anzahl an Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche pro Wafer.

Fig. 12 ist eine REM-Aufnahme (10 000-fache Vergrößerung), die das Aussehen des Oberflächenzustands eines körnigen Siliziumausgangsmaterials zeigt, wenn mehrere Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche entstanden sind.

Fig. 13 ist eine REM-Aufnahme (10 000-fache Vergrößerung), die das Erscheinungsbild der Oberfläche eines körnigen Siliziums zeigt, wenn wenige Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche entstanden sind.

Fig. 14 ist eine REM-Aufnahme (3000-fache Vergrößerung), die Hohlräume in der Bruchfläche von körnigem Silizium zeigt, wenn mehrere Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche entstanden sind.

Fig. 15 ist eine REM-Aufnahme (3000-fache Vergrößerung), die Hohlräume in einer Bruchfläche von körnigem Silizium zeigt, wenn wenige Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche entstanden sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Einkristallen wird körniges Polysilizium mit einem Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit im körnigen Polysilizium von größer als 0% und nicht größer als 3% oder einer spezifischen Oberfläche von nicht größer als  $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$  kontinuierlich zugeführt, so daß ein Einkristall gebildet werden kann, der schließlich zu einer Siliziumscheibe mit sehr wenigen Mikro-Konvex-Konkavformen als Oberflächenfehler verarbeitet wird.

Um Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche einer Siliziumscheibe entfernen zu können, wurden von den Erfindern der vorliegenden Anmeldung zunächst zahlreiche Analysen dieser Mikro-Konvex-Konkavformen zur Vervollständigung der Erfindung durchgeführt.

Im folgenden wird die Analyse von Mikro-Konvex-

Konkavformen auf Oberflächen beschrieben:

### 1) Analyse der Mikro-Konvex-Konkavformen auf Oberflächen

Die Fig. 4 und 5 stellen REM-Aufnahmen dar (10 000 bzw. 7000-fache Vergrößerung), die das Aussehen von Mikro-Konvex-Konkavformen auf den Oberflächen der Siliziumscheiben A bzw. B zeigen. Diese Aufnahmen machen sichtbar, daß es sich bei den Mikro-Konvex-Konkavformen auf den jeweiligen Oberflächen um Polyeder handelt, die sich aus Achtecken oder dergleichen zusammensetzen.

Fig. 6 ist eine REM-Aufnahme (7000-fache Vergrößerung), die durch Betrachtung der Innenseite einer Oberflächen-Mikro-Konvex-Konkavform bei geneigter Siliziumscheibe entstanden ist. Aus Fig. 6 läßt sich schließen, daß die Innenseite einer Mikro-Konvex-Konkavform auf der Oberfläche ein konkaver Defekt ist. Außerdem war die Innenfläche dieses Fehlers glatt und hohl. Es gab keinerlei Spuren anderer Partikel in dieser Ausbuchtung. Eine EDS-Analyse (Energiedispersive Spektroskopie) führte zu dem Ergebnis, daß die Innenfläche des Hohlraums die gleiche Komponente wie die Masse aufwies. Daraus ergibt sich, daß der im Stadium des Einkristalls als Mikro-Konvex-Konkavform auf der Oberfläche einer Siliziumscheibe erkannte Fehler als eine gasgefüllte Pore im Kristall anzusehen ist. Außerdem war die Mikro-Konvex-Konkavform ein kugelförmiges Polyeder, dessen Durchmesser mit etwa  $10 \mu\text{m}$  vergleichsweise groß war. Diese Tatsache beweist, daß es sich bei diesem Defekt um eine Pore handelt.

### 2) Verteilung der Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche

Bei einer zweidimensionalen Untersuchung einer Siliziumscheibe zur Ermittlung der Verteilung von Oberflächen-Mikro-Konvex-Konkavformen wurden viele dieser Phänomene im Mittelbereich des Wafers gefunden. Der Mittelbereich einer Siliziumscheibe verfestigt sich beim Ziehen eines Einkristalls am langsamsten und neigt dazu, Poren metallographisch zu erzeugen. Dies läßt Rückschlüsse darauf zu, daß es sich bei diesen Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche um Poren handelt.

### 3) Untersuchung von Gaseintritt

Aus den unter (1) und (2) aufgeführten Analysen wurde der Schluß gezogen, daß dieser Fehler durch bei der Verfestigung entstehende Bläschen hervorgerufen wurde. Es ist jedoch nicht sicher, ob diese Bläschen durch die unterschiedlichen Löslichkeiten in der Grenzfläche zwischen Kristall und Schmelze entstehen, oder ob die in der Schmelze schwimmenden Bläschen zufällig in der Grenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase eingeschlossen wurden. Ein Grund liegt jedoch darin, daß die Gasmenge in der Schmelze größer als ihr kritischer Wert ist. Daher wurde die Ursache für das Eindringen von Gas untersucht. Es kann davon ausgegangen werden, daß das Auflösen einer Gaskomponente in der Schmelze hervorgerufen wird durch:

- a) Gasabsorption in der Grenzfläche zwischen Luft und flüssiger Phase, wenn ein zugeführtes Ausgangsmaterial mit der Schmelze in Berührung kommt;

b) das zugeführte Ausgangsmaterial selbst.

Bei den in der vorliegenden Erfindung untersuchten Bläschen ist beides der Fall.

Das heißt es wird angenommen, daß der Zustand der Oberfläche auf (a) und der innere Fehler auf (b) zurückgeht.

#### 4) Beziehung zwischen körnigem Ausgangsmaterial und den Fehlern

Bei Verwendung von körnigem Polysilizium als Ausgangsmaterial wurde gefunden, daß einige Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche nicht immer entstanden, die oberflächlichen Mikro-Konvex-Konkavformen aber je nach Zustand des körnigen Polysiliziums schwanken könnten. Es wurde daher eine genaue Untersuchung der Oberflächenzustände, Teilstücke und Elementarbestandteile der Oberflächen-Mikro-Konvex-Konkavformen vorgenommen, und zwar sowohl bei körnigem Polysilizium mit mehr Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche und solchem mit weniger Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche.

##### 1) Zustand der Oberfläche

Die Fig. 8 und 9 sind mit einem Rasterelektronenmikroskop entstandene Großaufnahmen (jeweils 10 000-fache Vergrößerung), die jeweils die Lage von Hohlräumen im körnigen Polysilizium A und B zeigen.

Die Fig. 8 zeigt die Oberfläche von körnigem Polysilizium, bei dem einige Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche einer Siliziumscheibe entstanden waren. Die Oberfläche des körnigen Polysiliziums wies eine Reihe von Kleinstpartikeln auf, die Oberfläche war somit sehr rau und die Hohlräume schienen mit einer Innenseite der Körnchen in Verbindung zu stehen. Fig. 9 zeigt die Oberfläche von körnigem Polysilizium, bei dem wenige Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche einer Siliziumscheibe entstanden waren. Ein Großteil der Oberfläche war mit einer filmähnlichen Substanz beschichtet und daher nicht sehr rau.

##### 2) Teilstück

Die Fig. 14 und 15 sind REM-Aufnahmen (jeweils 3000-fache Vergrößerung), die Hohlräume in Bruchflächen von körnigem Siliziumausgangsmaterial zeigen. Die Fig. 14 zeigt eine Bruchfläche von körnigem Silizium, bei dem mehrere Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche einer Siliziumscheibe entstanden waren, ferner sind Zwischenräume in den Körnchen zu sehen. Die Zwischenräume scheinen Hohlräume, die beim Beschicken mit sehr kleinen Partikeln entstanden sind, zu sein; es deutet darauf hin, daß die Hohlräume mit der Oberfläche der Partikel in Verbindung stehen. Das heißt das körnige Ausgangsmaterial ist ein Sinterkörper aus Siliziumfeinstpartikeln, die Hohlräume in den Körnchen des Ausgangsmaterials reichen durch Zwischenräume in den jeweiligen Partikeln, so daß sie mit der Oberfläche der Ausgangsmaterialkörnchen in Verbindung stehen.

Fig. 15 zeigt eine Bruchfläche von körnigem Silizium, in der wenige Oberflächen-Mikro-Konvex-Konkavformen mit wenigen Zwischenräumen in den Partikeln entstanden waren.

#### 3) Wasserstoff- und Chloranalyse

Es erübrigt sich anzumerken, daß bei der Herstellung von körnigem Polysilizium Wasserstoff und Chlor in Partikeln eingeschlossen werden. Die Analyse des Wasserstoff- und Chlorgehalts im körnigen Polysilizium ergab keinen Unterschied, es war dabei auch bedeutungslos, ob sich viele oder wenige Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche einer Siliziumscheibe befanden. Der Wasserstoffgehalt lag im Bereich von 0,5 bis 5 ppm; es besteht keine Wechselbeziehung zwischen dem Wasserstoffgehalt des körnigen Polysiliziums und der Zahl der auf der Oberfläche entstandenen Mikro-Konvex-Konkavformen.

Eine spezifische Oberflächenangabe, die die Oberflächenrauheit oder die Menge an feinen Poren auf der Gesamtfläche je Masseinheit ausdrückt, wurde als Größe für den Zustand der Oberfläche des körnigen Polysiliziums und der Hohlräume eingeführt.

Wie bereits erwähnt haben die Erfinder der vorliegenden Anmeldung bei der Analyse der auf der Oberfläche einer Siliziumscheibe entstandenen Mikro-Konvex-Konkavformen zahlreiche Versuche durchgeführt. Dabei sind sie zunächst auf eine Beziehung zwischen dem Hohlraumverhältnis pro Flächeneinheit (%) des granulösen Polysiliziums und der Anzahl an Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche gestoßen (siehe Fig. 7 und Beispiel 1). Es wurde gefunden, daß die Zahl der Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche nicht mehr als 2 betrug, wenn das Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit nicht über 3% lag und daß sich mehr als 2 Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche befanden, wenn das Verhältnis über 3% lag.

In der vorliegenden Erfindung bezeichnet das Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit das Verhältnis der Fläche der Hohlräume zur Gesamtfläche einer Siliziumscheibe.

Weiterhin wurde mit Hilfe zahlreicher Versuche gefunden, daß eine Beziehung zwischen der spezifischen Oberfläche ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ), ausgedrückt in Gesamtfläche des körnigen Siliziums je Masseinheit, und der Anzahl an Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche (je Scheibe) herausgefunden besteht (siehe Fig. 11 und Beispiel 2); die Zahl der Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche betrug nicht mehr als 2 (pro Scheibe), wenn die Oberflächenkennzahl nicht größer als  $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$  war.

Die Zahl der Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche wird mit nicht mehr als 2 (pro Wafer) benannt, weil Fehler beim Messen der Oberfläche bei  $\pm 2$  pro Scheibe liegen, so daß es vorkommen kann, daß von der die Oberfläche prüfenden Person die Zahl 2 pro Scheibe angegeben wird, selbst wenn auf der gesamten Oberfläche keine Mikro-Konvex-Konkavformen vorliegen.

Die geringe Zahl an Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche einer Siliziumscheibe bei kleinem Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit und kleiner spezifischer Oberfläche des körnigen Polysiliziums kann sich aus folgendem Grund ergeben:

Bei der Vorrichtung zur Herstellung von Einkristallen gemäß Fig. 1 wird körniges Polysilizium (9) zugeführt und außerhalb eines Trennelements (10) geschmolzen, das geschmolzene Silizium wird durch eine kleine Öffnung (11) geführt und kontinuierlich auf ein Siliziumeinkristall (5) verfestigt. Das körnige Polysilizium mit großer spezifischer Oberfläche weist in seinen Partikeln Gas auf.

Wenn nun das körnige Polysilizium (9) in die Siliziumschmelze gebracht und geschmolzen wird, wird ein Teil des in den Körnchen befindlichen Gases in diese Siliziumschmelze eingeschmolzen, während der andere Teil nicht eingeschmolzen wird. Zu diesem Zeitpunkt zieht sich das in den Körnchen des körnigen Polysiliziums befindliche Gas durch sehr kleine Poren in den Körnchen zusammen und befindet sich als Bläschen in der Siliziumschmelze. Die Bläschenmenge steigt dem Druck und der Temperatur der Siliziumschmelze entsprechend. Obwohl der größte Teil der Bläschen durch künstliche und natürliche Konvektion an die Atmosphäre abgegeben wird, werden die direkt an die Grenzfläche der Verfestigung gelangenden Bläschen in einem Block eingeschlossen, werden zu Hohlräumen und Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche, wenn dieses Material zu einer Siliziumscheibe verarbeitet wird.

Aufgrund der vorstehenden Erkenntnisse kann man davon ausgehen, daß ein atmosphärisches Gas in einem Ofen durch Zwischenräume in sehr kleinen Siliziumpartikeln des körnigen Polysiliziums hindurchströmt und in die Hohlräume in den Körnchen eintritt, so daß das Gas beim Schmelzen des Ausgangsmaterials in die Siliziumschmelze gemischt wird. Diese in die Siliziumschmelze gemischten Bläschen aus der Atmosphäre in dem Ofen werden in dem Kristall eingeschlossen, bilden in den Kristallen Hohlräume und verursachen dadurch Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche. Wenn das körnige Polysilizium eine geringe Oberflächenkennzahl aufweist, wird das Einmischen der Bläschen reduziert, so daß auch die Zahl der Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche reduziert werden kann.

Daraus folgt, daß es bei einer Siliziumscheibe, die durch das erfindungsgemäße Einkristallherstellungsverfahren mit körnigem Polysilizium hergestellt wurde, möglich ist, die Zahl der auf natürliche Weise entstandenen Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche erheblich zu reduzieren. Da der spezifische Widerstand, die Sauerstoffkonzentration und die Qualität in Blockwachstumsrichtung und auf der Fläche der Siliziumscheibe gleich sind, kann die Siliziumscheibe als Substrat für eine Hochgeschwindigkeitsvorrichtung eingesetzt werden, so daß eine aus einem Siliziumeinkristall durch kontinuierliche Zufuhr von Ausgangsmaterial verarbeitete Siliziumscheibe in ihrem Oberflächenreinheitsgrad den herkömmlichen Wafern überlegen ist.

Im folgenden werden Beispiele gemäß der vorliegenden Erfindung beschrieben.

#### Beispiel 1

##### 1) Verfahren zur Herstellung von körnigem Polysilizium

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende körnige Polysilizium wird wie folgt hergestellt: Bei dem Herstellungsverfahren für körniges Polysilizium wird Silan oder Trichlorsilan in den Wirbelschichtreaktor eingeführt, so daß körniges Polysilizium durch thermische Zersetzung gebildet wird. Die Qualität dieses körnigen Polysiliziums hängt stark ab von den Betriebsbedingungen des Wirbelschichtreaktors, insbesondere bei Veränderung der Rohgas-Ausströmung (z. B. Silan) und der Temperaturverteilung in dem Wirbelschichtreaktor.

Der Unterschied in der Menge an Hohlräumen in dem körnigen Ausgangsstoff beeinflusst — wie weiter unten deutlich gemacht wird — die Qualität des körnigen

Polysiliziums, dies ist durch die Betriebsbedingungen verursacht:

Körniges Polysilizium wird durch thermische Zersetzung von Silan oder Trichlorsilan in einem Wirbelschichtreaktor hergestellt, zu diesem Reaktionszeitpunkt kommt es zu den folgenden Fällen:

- 1) Gas wird nahe dem oberen Ende eines Keims zersetzt, so daß Silizium ausfällt und wächst.
- 2) Silizium wächst durch Wiederholung dieses Vorgangs, und sehr kleine, durch Reaktion in der Dampfphase entstandene pulverförmige Partikel haften an den Siliziumpartikeln und werden gesintert.

Die hergestellten Körnchen weisen im ersten Fall eine dichte Struktur und im letzteren ein hohes Hohlraumverhältnis auf. Körniges Polysilizium mit geringem Hohlraumverhältnis wird zur Verwendung in der vorliegenden Anmeldung dadurch erhalten, daß solche dichten Partikel als Ausgangsstoff eingesetzt werden. Aber selbst im zweiten Fall, wenn sehr kleine Pulverpartikel gesintert und genügend groß gezüchtet werden, können dichte Partikel mit geringem Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit hergestellt werden, so daß das Ziel der vorliegenden Erfindung erreicht werden kann.

Beides kann durch Reduzierung der Ausströmung von Rohgas wie Silan oder Trichlorsilan und Temperatursenkung im Wirbelschichtreaktor erreicht werden.

##### 2) Verfahren zur Materialzufuhr und Herstellung eines Einkristalls

Im folgenden wird ein Verfahren zur Herstellung von Einkristallen gemäß der vorliegenden Erfindung beschrieben.

Fig. 1 ist eine schematische Schnittansicht, die beispielhaft eine Vorrichtung zur Herstellung von Einkristallen für den Einsatz in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darstellt.

In der Fig. 1 bezeichnet (1) einen Quarzschmelztiegel, der in einem Graphittiegel (2) angeordnet ist; der Graphittiegel (2) wird von einem Sockel (4) gestützt, so daß er nach oben und unten beweglich sowie drehbar ist. Die Bezugsziffer (5) bezeichnet einen Siliziumeinkristall, (7) stellt eine im Quarziegel (1) befindliche Siliziumschmelze aus Ausgangsmaterial dar. Der in eine Säulenform gewachsene Siliziumeinkristall (5) wird aus der Siliziumschmelze (7) gezogen. Bezugsziffer (3) bezeichnet eine elektrische Widerstandsheizvorrichtung, die den Graphittiegel (2) umgibt, (6) stellt eine die elektrische Widerstandsheizvorrichtung (3) umgebende erwärmte Zone als Wärmeisolierelement dar. Diese Teile sind in einer Kammer (8) angeordnet. Diese Vorrichtung zur Herstellung von Einkristallen entspricht im wesentlichen der zur Herstellung von Siliziumeinkristallen gemäß dem üblichen CZ-Verfahren.

Die Bezugsziffer (10) bezeichnet ein ringförmiges Trennelement aus hochreinem Quarz, das innerhalb des Quarzschmelztiegels (1) koaxial, zu diesem angeordnet ist, eine oder mehrere das Trennelement (10) durchdringende kleine Öffnungen (11) befinden sich in einem Bereich, der in Höhenrichtung gesehen nahezu mittig liegt. Das Trennelement (10) wird zusammen mit dem körnigen Polysilizium (9) in den Quarzschmelztiegel (1) eingebracht; nachdem das Ausgangsmaterial (9) eingefüllt und geschmolzen ist, wird das Trennelement (10) derart in die Siliziumschmelze (7) gesetzt, daß es den Silizium-

einkristall (5) umgibt und sich sein oberer Randbereich über der Oberfläche der Schmelze befindet. Der untere Randbereich des Trennelements (10) ist beinahe am Quarzschmelztiegel (1) angeschweißt, so daß es nicht aufsteigen kann. Daher kann die Siliziumschmelze in dem außerhalb des Trennelements (10) angeordneten Ausgangsmaterial-Zufuhr-Abschnitt (12) ungestört nur durch die kleine Öffnung (11) in einen, innerhalb des Trennelements (10) angebrachten Einkristall-Wachstumsabschnitt (13) fließen, so daß eine ausreichende Trennung zwischen Ausgangsmaterialzufuhrabschnitt (12) und Einkristallwachstumsabschnitt (13) gegeben ist.

Die Bezugsziffer (15) bezeichnet einen Öffnungsbe- reich, der entsprechend der Schmelzoberfläche im Aus- gangsmaterialzufuhrbereich (12) angeordnet ist. An die- sem Bereich (15) ist eine Zufuhreinrichtung (14) für die Zufuhr von körnigem oder klumpenförmigem Polysilizi- umausgangsmaterial eingelassen und befestigt. Das obere Ende der Zufuhreinrichtung (14) liegt der Schmelzoberfläche im Ausgangsmaterial-Zufuhrab- schnitt (12) gegenüber. Wie man der Figur entnehmen kann, ist die Zufuhreinrichtung (14) mit einer außerhalb der Kammer (8) angeordneten Zufuhrkammer für das Ausgangsmaterial (nicht dargestellt) verbunden, sie führt das körnige Polysilizium (9) kontinuierlich auf die Oberfläche der Siliziumschmelze im Ausgangsmaterial- Zufuhrbereich (12).

Im oberen Bereich der Kammer (8) sind Temperatur- fähler (16 und 17) angebracht, die die Temperatur der Schmelzoberflächen im Ausgangsmaterialzufuhrbe- reich (12) bzw. im Einkristallwachstumsabschnitt (13) messen. Die Bezugsziffer (18) bezeichnet eine Wärme- isolierplatte aus einer hochfesten Graphitplatte. Diese Wärmeisolerplatte (18) liegt auf dem äußeren Umfang des Isolierelements (6) auf und ist derart angeordnet, daß sie das Trennelement (10) und den Ausgangsmateri- al-Zufuhrabschnitt (12) umschließt. Der untere Bereich (Innenumfang) der Wärmeisolerplatte (18) befindet sich dicht über der Oberfläche der Siliziumschmelze im Aus- gangsmaterial-Zufuhrabschnitt (12) (in dieser Ausführ- ungsform etwa 10 mm), dadurch wird die Verfestigung einer von einem von der Schmelze entfernt liegenden Bereich des Trennelements (10) gebildeten Silizium- schmelze verhindert und die wärmeisolierende Wirkung der Siliziumschmelze im Ausgangsmaterial-Zufuhrbe- reich (12) gesteigert. Bezugsziffer (19) bezeichnet eine dem Sichtfeld der Temperaturfühler (16, 17) entspre- chend angeordnete Öffnung, und (20) bezeichnet eine Öffnung, die auf dem Zufuhrweg des körnigen Polysili- ziums angeordnet ist.

Es erübrigt sich anzumerken, daß Steuereinheiten (nicht dargestellt) vorgesehen sind, die die Temperatur im Ausgangsmaterial-Zufuhrabschnitt (12) und Einkri- stall-Wachstumsabschnitt (13), die Einkristallzieh- und Drehvorrichtung, die Schmelztiegeldrehvorrichtung so- wie die Vorrichtung zum Ein- und Austrag von Inertgas kontrollieren.

In die Vorrichtung zur Herstellung von Einkristallen gemäß Fig. 1 wird körniges Polysilizium (9), das durch thermische Zersetzung und Ausfällung von Trichlor- silan oder Silan in dem Wirbelschichtreaktor hergestellt wurde, als zu schmelzendes Ausgangsmaterial auf der Innen- und Außenseite des im Quarztiegel (1) befindli- chen Trennelements (10) eingebracht. Die Schmelztie- gel (1) und (2) werden durch die elektrische Wider- standsheizvorrichtung (3) erwärmt, so daß das körnige Polysilizium im Ausgangsmaterialzufuhrabschnitt (12) schmilzt. Dabei werden die Oberflächen der beiden

Schmelzen auf dem gleichen Niveau gehalten. Nun wird ein Impfkristall in Berührung mit der Oberfläche der Schmelze in dem Einkristall-Züchtungsabschnitt (13) gebracht, und der Impfkristall allmählich mit vorbe- stimmter Geschwindigkeit (1 mm pro Minute) mittels einer Ziehvorrichtung (nicht dargestellt) gezogen, dabei wird der Kristallkeim mit Hilfe einer nicht dargestellten Drehvorrichtung gedreht. Danach erfolgen die Verfesti- gung der Kontaktfläche und die Züchtung eines Kri- stalls, wodurch säulenförmiges Siliziumeinkristall (5) mit einem Durchmesser von 15,24 cm (6 inches) erhalten wird. Während dieses Vorgangs wird kontinuierlich kör- niges Polysilizium (9) von der Zufuhreinrichtung (14) auf die Oberfläche der Siliziumschmelze im Ausgangsmate- rialzufuhrbereich (12) eingetragen, dieses körnige Poly- silizium (9) wird durch die Siliziumschmelze des Aus- gangsmaterial-Zufuhrabschnitts (12) geschmolzen, fließt ungestört durch die kleine Öffnung (11) im Trennele- ment (10) in den Kristallzüchtungsabschnitt (13) und hält die Oberfläche der Schmelze aus geschmolzenen körni- gen Polysiliziumausgangsmaterial (9) konstant. Kräuse- lungen (Oberflächenwellen), die durch die Zufuhr des körnigen Polysiliziumausgangsmaterials (9) auf die Oberfläche der Schmelze im Ausgangsmaterialzufuhr- abschnitt (12) entstehen, werden durch das Trennele- ment (10) verhindert, so daß sich diese Kräuselungen nicht bis in den Einkristall-Wachstumsabschnitt (13) fortpflanzen.

Vom Beginn des Schmelzvorgangs des körnigen Polysiliziumausgangsmaterials an bis zur Vollendung des Kristallziehvorgangs wird ein atmosphärisches Gas mittels einer Zufuhr- und Abzugseinrichtung für Inert- gas (nicht dargestellt) in die Kammer (8) geleitet. Das atmosphärische Gas ist ein Argongas, sein Druck be- trägt 20 Torr.

Durch den Einsatz einer oben beschriebenen Vorrich- tung zur Herstellung von Einkristallen wurden Silizium- einkristallblöcke aus granulosem Polysilizium herge- stellt, die ein unterschiedliches Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit aufwiesen, die Qualität der Scheiben, die durch Verarbeitung der erhaltenen Einkristalle mittels eines üblichen Scheibenherstellungsprozeß erhalten wurden, wurde beurteilt.

### 3) Mikroskopische Betrachtung und Bewertung der Scheibenoberfläche

Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung haben Da- ten über die Oberflächen von Siliziumscheiben, die durch kontinuierliche Zufuhr von körnigem Polysilizium (wie oben beschrieben) hergestellt wurden, untersucht und geprüft.

Die Fig. 2 bis 6 sind Aufnahmen, die das Aussehen der Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche von Siliziumscheiben erläutern. Die Fig. 2 und 3 sind Auf- nahmen mit einem Lichtmikroskop (jeweils 700-fache Vergrößerung) von Oberflächen der Siliziumscheiben A bzw. B. Die Fig. 4 und 5 sind Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (10 000 bzw. 7000-fache Vergrößerung), die die Oberflächen der Siliziumschei- ben A bzw. B zeigen. Die Fig. 6 stellt eine REM-Aufnah- me (700-fache Vergrößerung) der Siliziumscheibe B aus Fig. 5 mit einer Neigung von 55° dar. Den Aufnahmen der Fig. 2 bis 6 ist zu entnehmen, daß die Schattenberei- che Löcher in den Oberflächen der Siliziumscheiben, die hellen Bereiche glatte Oberflächen der Siliziumscheiben darstellen. Diese Aufnahmen zeigen weiter, daß jede Mikro-Konvex-Konkavform der Oberfläche gemäß der



vorliegenden Erfindung die Form einer polyederähnlichen Konkave aufweist, viele dieser Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche sind im Mittelbereich der Siliziumscheibe verteilt. Es liegt daher auf der Hand, daß die Oberflächen-Mikro-Konvex-Konkavformen Fehler hervorrufen, wenn die Siliziumscheibe in einer Vorrichtung eingesetzt wird.

- 4) Beziehung zwischen dem Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit im körnigen Polysilizium und Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Scheibenoberfläche

Fig. 7 zeigt die Beziehung zwischen dem Ergebnis der Beobachtungen der Siliziumscheibenoberfläche und dem Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit (%) des körnigen Polysilizium.

Fig. 7 ist eine graphische Darstellung, die die Ergebnisse bei der Prüfung des Einflusses von Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit (%) im körnigen Polysilizium auf die Anzahl an Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche zeigt. Die Abszisse und die Ordinate stellen das Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit (%) in dem körnigen Polysilizium bzw. die Anzahl der Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche dar. Das Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit (%) wurde erhalten durch Probenentnahme von körnigem Polysilizium, Schleifen eines Teils und Messung dieses Teils mit einem Lichtmikroskop.

Wie in der Fig. 7 dargestellt beträgt die Zahl der Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche nicht mehr als 2, wenn das Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit nicht mehr als 3% beträgt; die Anzahl an Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche übersteigt 2, wenn das Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit 3% überschreitet. Es ist daher offensichtlich, daß das Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit des körnigen Polysiliziums 3% nicht übersteigen darf, um den erforderlichen Reinheitsgrad für Siliziumscheibenoberflächen zu erreichen. Die Restwasserstoffmenge bei dem hier eingesetzten körnigen Polysilizium lag im Bereich von 1 bis 10 ppm, es gab keine Beziehung zwischen dem Restwasserstoffgehalt und der Anzahl an Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche.

Außerdem wurde der Zustand der Hohlräume im körnigen Polysilizium A, B und C mittels REM-Aufnahmen untersucht. Die Fig. 8 bis 10 sind REM-Aufnahmen (jeweils 10 000-fache Vergrößerung), die das Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit im körnigen Silizium A, B und C zeigen.

Wie man den Fig. 8 bis 10 entnehmen kann, weist Polysilizium keine Dichte auf und hat eine Anzahl von Hohlräumen. Die dunklen Bereiche auf den Aufnahmen zeigen die Lage der Hohlräume.

Das Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit wurde durch den folgenden Ausdruck erhalten:  
Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit (%)  
= Dunkler Bereich/Gesamtfläche X100.

Die Streuung des Hohlraumverhältnisses je Flächeneinheit war in einer Fabrikationspartie gering.

#### Beispiel 2

##### 1) Verfahren zur Herstellung von körnigem Polysilizium

Ein Siliziumeinkristall wurde entsprechend dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von körnigem Polysilizium hergestellt.

1) Wenn das Rohgas nahe dem oberen Ende eines Impfkristalls zersetzt wird, so daß Silizium ausfällt und wächst, wird eine dichte Struktur erhalten, bei der die Mikro-Konvex-Konkavformen klein sind und weniger Poren auf der Innenseite vorliegen.

2) Wenn Silizium wächst, indem ein Verfahren wiederholt wird, bei dem feines Pulver, das durch Reaktion in der Dampfphase entstanden ist, an den Siliziumpartikeln haftet und gesintert wird, erhält man eine Struktur, bei der die Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche groß sind, viele Innenporen auftreten und die spezifische Oberfläche groß ist.

Es erübrigt sich anzumerken, daß das erfindungsge-  
mäß eingesetzte körnige Polysilizium durch Einsatz  
dichter Partikel als Ausgangsmaterial erhalten wird.  
Aber auch wenn feines Pulver gesintert wird und ausrei-  
chend wächst, können dichte Partikel mit geringem  
Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit hergestellt wer-  
den, so daß auch damit die Aufgabe der vorliegenden  
Erfindung gelöst werden kann.

Beides kann z. B. durch Reduzierung der Rohgasströmung und Senkung der Temperatur im Wirbelschichtreaktor erreicht werden.

##### 2) Materialzufuhrverfahren und Einkristallherstellung

Durch Verwendung des so hergestellten Polysiliziums wird ein Einkristallblock mit Hilfe einer Vorrichtung zur Herstellung von Einkristallen nach Fig. 1 in der gleichen Weise hergestellt, wie es unter Punkt (2) von Beispiel 1 beschrieben ist ("Verfahren zur Materialzufuhr und Herstellung eines Einkristalls").

Bei der vorstehend beschriebenen Herstellung von Einkristallen wurden im voraus Siliziumeinkristallblöcke durch Verwendung von körnigem Polysilizium mit unterschiedlichen Hohlraumverhältnissen je Flächeneinheit hergestellt, und die Qualität der Scheiben, die durch Verarbeitung der erhaltenen Einkristalle mittels eines üblichen Verarbeitungsverfahrens hergestellt wurden, bewertet.

Zur Qualitätsbewertung einer Siliziumscheibe wurden Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche der Siliziumscheibe mit Hilfe eines Oberflächenprüfgeräts gemessen. Dabei wurden die durch die Qualität der Kristallmasse hervorgerufenen Mikro-Konvex-Konkavformen von denen unterschieden, die durch den Verarbeitungsprozeß der Scheiben entstanden waren. Die Unterscheidung erfolgte, indem beim Messen der Partikel diejenigen mit großen Durchmessern von solchen mit kleinen Durchmessern getrennt und die Partikel mit großen Durchmessern gezählt wurden. Dabei stützt man sich auf die Tatsache, daß eine hohe Wechselwirkung bestand zwischen Mikro-Konvex-Konkavformen, die durch die Kristallmasse hervorgerufen wurden und als Polyeder mit dem Lichtmikroskop beobachtet wurden, und der bereits erwähnten durch das Oberflächenprüfgerät gezählten Zahl.

Die Beziehung zwischen diesem Ergebnis und der spezifischen Oberfläche ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ), welche die Oberflächenrauheit des granulösen Siliziums und die Porenmenge der Gesamtfläche je Masseneinheit angibt, wurde untersucht.

Fig. 11 ist eine graphische Darstellung des Versuchsergebnisses und stellt die Beziehung zwischen einer spezifischen Oberfläche ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) von körnigem Silizium und der Zahl der Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche (je Scheibe) dar, dabei drückt die Abszisse

die Oberflächenkennzahl ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) des körnigen Siliziums durch eine BET-Methode und die Ordinate die Anzahl der Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche (pro Scheibe) aus.

Die Messung der Oberflächenkennzahl ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) erfolgte durch eine BET-Methode, die eine Art Absorptions-Methode ist, und bei der die spezifische Oberfläche aus der Absorptionsmenge einer monomolekularen Schicht von absorbiertem Gas in der Partikeloberfläche berechnet wird (z. B. "Chemical Engineering Handbook", überarbeitete, 5. Auflage, MARUZEN, Seite 230).

Aus Fig. 11 geht eindeutig hervor, daß die Zahl der Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche (je Scheibe) nicht mehr als 2 betrug, wenn die spezifische Oberfläche nicht größer als  $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$  war, und die Anzahl der Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche einer Scheibe reduziert war, wenn eine geringe spezifische Oberfläche des körnigen Polysiliziums vorlag.

Da die untere Meßbegrenzung dieses Gerätes bei  $100 \text{ cm}^2/\text{g}$  lag, wurde der gemessene Wert als Null betrachtet, wenn dieser unterhalb dieser unteren Grenze lag.

Die Fig. 12 und 13 zeigen REM-Aufnahmen (10 000-fache Vergrößerung), die den Zustand von Oberflächen von körnigem Silizium zeigen, bei dem aufgrund von Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche einer verarbeiteten Scheibe mehr oder weniger Fehler auftraten.

Fig. 12 zeigt die Oberfläche mit mehreren Mikro-Konvex-Konkavformen, dabei lag eine Anzahl sehr kleiner Partikel auf der Oberfläche vor, die Oberfläche war sehr rau, man konnte erkennen, daß die Zwischenräume mit der Innenseite der Partikel in Verbindung standen.

Fig. 13 zeigt dagegen die Oberfläche, auf der wenige Mikro-Konvex-Konkavformen vorhanden waren, ein großer Teil der Oberfläche war mit einer filmähnlichen Substanz beschichtet, und die Oberfläche war nicht sehr rau.

Die Fig. 14 und 15 zeigen Aufnahmen, die mit einem Rasterelektronenmikroskop (3000-fache Vergrößerung) aufgenommen wurden. Sie zeigen Bruchflächen von granulösem Polysilizium; aufgrund von Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche einer verarbeiteten Scheibe traten mehr oder weniger Fehler auf.

Fig. 14 zeigt ein Teilstück, bei dem mehrere Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche einer Siliziumscheibe vorlagen, Zwischenräume in den Partikeln sind erkennbar. Die Zwischenräume scheinen Hohlräume zu sein (Schattenbereiche), die bei der Beschickung mit feinen Partikeln entstanden sind, und es liegt nahe, daß die Hohlräume mit der Oberfläche der Partikel in Verbindung stehen. Fig. 15 zeigt ein Teilstück, bei dem wenige Mikro-Konvex-Konkavformen auf der Oberfläche vorlagen, man kann erkennen, daß weniger Zwischenräume in den Partikeln vorliegen.

### Beispiel 3

Wie bereits weiter oben erwähnt kann die Aufgabe der vorliegenden Erfindung mit körnigem Ausgangsmaterial, das eine kleine spezifische Oberfläche aufweist, durch Veränderung der Betriebsbedingungen des Wirbelschichtreaktors erreicht werden. Auch wenn das körnige Material eine große spezifische Oberfläche aufweist, ist es möglich, körniges Ausgangsmaterial mit einer vorbestimmten kleinen Oberflächenkennzahl durch

Reinigung und Ätzen zu erreichen.

Dabei wurde insbesondere körniges Polysilizium mit einer durchschnittlichen spezifischen Oberfläche von  $15 000 \text{ cm}^2/\text{g}$  gereinigt und in einer 5%-igen fluorhaltigen Säurelösung (Fluorwasserstoffsäure) oberflächlich geätzt.

Die gemessene durchschnittliche Oberflächenkennzahl des gereinigten und oberflächlich geätzten körnigen Polysiliziums betrug  $700 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

Nachdem ein Einkristall unter Verwendung dieses Ausgangsmaterials und unter den gleichen Bedingungen wie für Beispiel 1 dargelegt gezogen und zu einer Scheibe verarbeitet wurde, wurden die auf der Oberfläche der Scheibe entstandenen Mikro-Konvex-Konkavformen gezählt. Auf der Gesamtfläche der Scheibe betrug die Zahl 1.

Dieses Verfahren dient nicht nur der Reduzierung der spezifischen Oberfläche, sondern kann auch zur Reduzierung von Flecken auf der Oberfläche eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß kann jedes, sowohl mit Silan als auch mit Trichlorsilan hergestellte körnige Polysilizium eingesetzt werden, wenn das körnige Polysilizium ein Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit von mehr als 0% aber nicht mehr als 3% oder eine spezifische Oberfläche von nicht größer als  $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$  aufweist. Die Vorrichtungen zur Herstellung von Einkristallen sind nicht auf die der vorliegenden Ausführungsform beschränkt, die Vorrichtungen müssen jedoch für den Einsatz in einem CZ-Verfahren geeignet sein.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Einkristallen, welches die folgenden Schritte umfaßt:

- Bereitstellung eines Trennelements, das den Innenraum eines Quarztiegels, der innerhalb einer Kammer angeordnet ist, in einen Abschnitt zur Züchtung eines Einkristalls und einen Abschnitt zum Schmelzen des Ausgangsmaterials unterteilt und eine kleine Öffnung aufweist, die den Durchfluß einer Siliziumschmelze ermöglicht,
  - kontinuierliche Zufuhr von körnigem Polysilizium-Ausgangsmaterial in den Ausgangsmaterial-Schmelzabschnitt,
  - Einleiten eines atmosphärischen Argongases in die Kammer, um darin eine druckreduzierte Atmosphäre zu schaffen,
  - Herstellung des Kontakts zwischen einem Impfkristall und einem Mittelbereich der Oberfläche der Schmelze innerhalb des Einkristall-Züchtungsabschnitts und
  - Ziehen des Impfkristalls mittels einer Drehvorrichtung,
- dadurch gekennzeichnet**, daß das zu verwendende körnige Polysilizium-Ausgangsmaterial ein Hohlraumverhältnis je Flächeneinheit im körnigen Polysilizium von mehr als 0% und nicht mehr als 3% aufweist.

2. Verfahren zur Herstellung von Einkristallen, umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellung eines Trennelements, um einen Quarzschmelztiegel, der sich innerhalb einer Kammer befindet, in einen Abschnitt zur Züchtung eines Einkristalls und einen Abschnitt zum Schmelzen des Ausgangsmaterials zu unterteilen, wobei das Trennelement eine

kleine Öffnung aufweist, die den Durchfluß einer Siliziumschmelze ermöglicht,

- kontinuierliche Zufuhr von körnigem Polysiliziumausgangsmaterial in den Ausgangsmaterial-Schmelzabschnitt, 5
  - Einleiten eines atmosphärischen Argongases in die Kammer zwecks Bildung einer druckreduzierten Atmosphäre innerhalb der Kammer,
  - Herstellen des Kontakts zwischen einem Kristallkeim und der Mitte der Schmelzoberfläche im Einkristall-Züchtungsabschnitt und 10
  - Ziehen des Kristallkeims mittels einer Drehvorrichtung, 15
- dadurch gekennzeichnet, daß das zu verwendende körnige Polysiliziumausgangsmaterial eine spezifische Oberfläche von nicht größer als 1000 cm<sup>2</sup>/g aufweist.

3. Verfahren zur Herstellung von Einkristallen, welches die folgenden Schritte umfaßt: 20

- Bereitstellung eines Trennelements, das den Innenraum eines Quarztiegels, der innerhalb einer Kammer angeordnet ist, in einen Abschnitt zur Züchtung eines Einkristalls und einen Abschnitt zum Schmelzen des Ausgangsmaterials unterteilt und eine kleine Öffnung aufweist, die den Durchfluß einer Siliziumschmelze ermöglicht, 25
  - kontinuierliche Zufuhr von körnigem Polysilizium-Ausgangsmaterial in den Ausgangsmaterial-Schmelzabschnitt, 30
  - Einleiten eines atmosphärischen Argongases in die Kammer, um darin eine druckreduzierte Atmosphäre zu schaffen,
  - Herstellung des Kontakts zwischen einem Impfkristall und einem Mittelbereich der Oberfläche der Schmelze innerhalb des Einkristall-Züchtungsabschnitts und 35
  - Ziehen des Impfkristalls mittels einer Drehvorrichtung, 40
- dadurch gekennzeichnet, daß das körnige Polysilizium-Ausgangsmaterial gereinigt wird, um dessen Oberfläche zu glätten.

4. Verfahren zur Herstellung von Einkristallen, welches die folgenden Schritte umfaßt: 45

- Bereitstellung eines Trennelements, das den Innenraum eines Quarztiegels, der innerhalb einer Kammer angeordnet ist, in einen Abschnitt zur Züchtung eines Einkristalls und einen Abschnitt zum Schmelzen des Ausgangsmaterials unterteilt und eine kleine Öffnung aufweist, die den Durchfluß einer Siliziumschmelze ermöglicht, 50
  - kontinuierliche Zufuhr von körnigem Polysilizium-Ausgangsmaterial in den Ausgangsmaterial-Schmelzabschnitt, 55
  - Einleiten eines atmosphärischen Argongases in die Kammer, um darin eine druckreduzierte Atmosphäre zu schaffen,
  - Herstellung des Kontakts zwischen einem Impfkristall und einem Mittelbereich der Oberfläche der Schmelze innerhalb des Einkristall-Züchtungsabschnitts und 60
  - Ziehen des Impfkristalls mittels einer Drehvorrichtung, 65
- dadurch gekennzeichnet, daß das körnige Polysiliziumausgangsmaterial zwecks Glättung seiner Oberfläche in einer fluorhaltigen

Säurelösung gereinigt wird.

5. Verfahren zur Herstellung eines Einkristalls nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das körnige Polysilizium durch thermische Zersetzung von in einen Wirbelschichtreaktor eingeleitetem Silan oder Trichlorsilan hergestellt wird.
6. Verfahren zur Herstellung eines Einkristalls nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das körnige Polysilizium durch thermische Zersetzung von Silan oder Trichlorsilan, das in einen Wirbelschichtreaktor eingeleitet wurde, hergestellt wird.
7. Verfahren zur Herstellung von Einkristallen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Glättung seiner Oberfläche das körnige Polysilizium gereinigt wird.
8. Verfahren zur Herstellung von Einkristallen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das körnige Polysilizium zwecks Glättung seiner Oberfläche gereinigt wird.
9. Verfahren zur Herstellung von Einkristallen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine fluorhaltige Säurelösung zur Reinigung des körnigen Polysiliziums verwendet wird.
10. Verfahren zur Herstellung von Einkristallen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Reinigung des körnigen Polysiliziums eine fluorhaltige Säurelösung verwendet wird.

---

Hierzu 10 Seite(n) Zeichnungen

---

FIG. 1

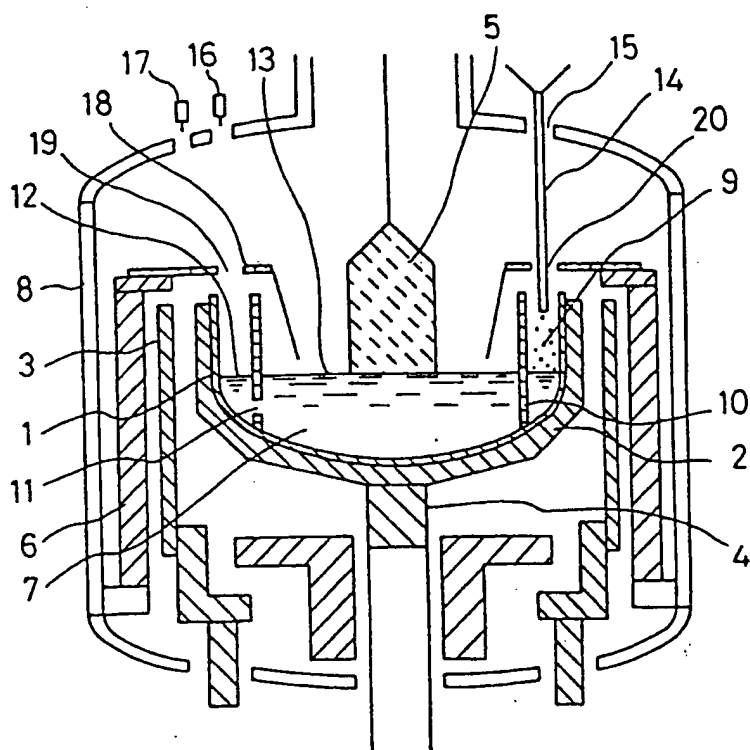


FIG. 2



FIG. 3



FIG. 4

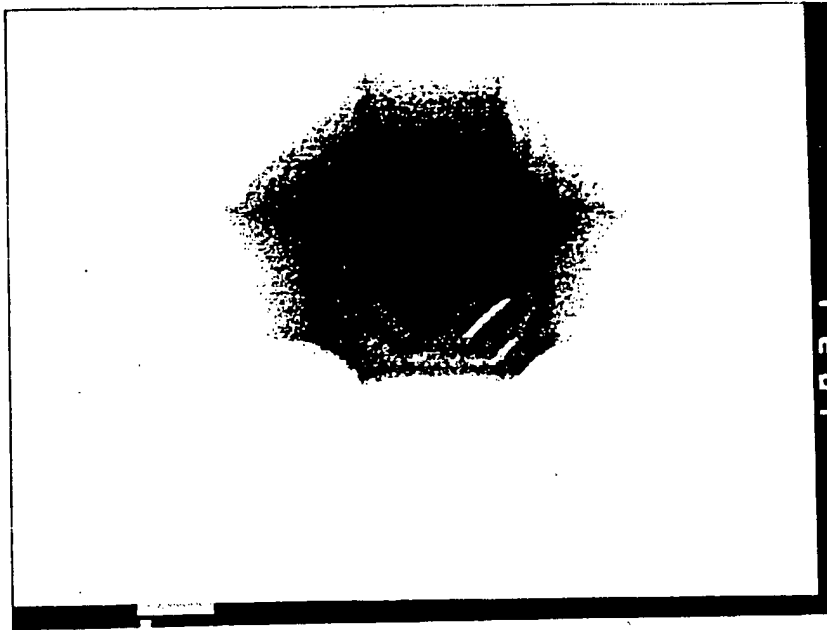


FIG. 5

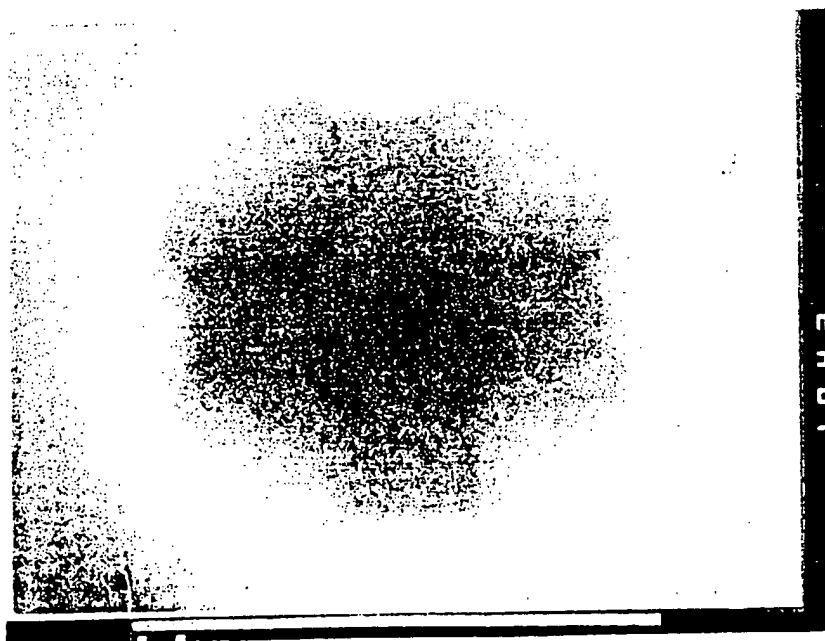


FIG.6

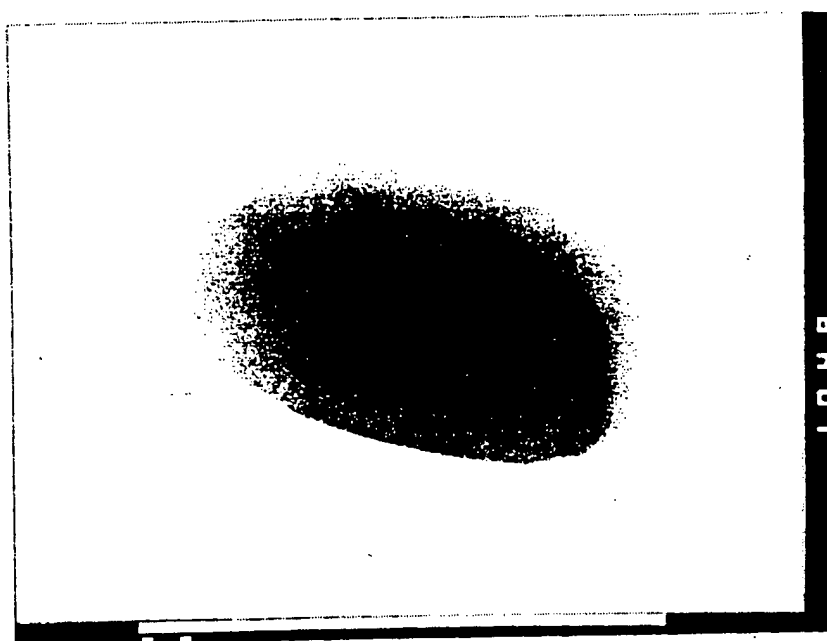


FIG. 7

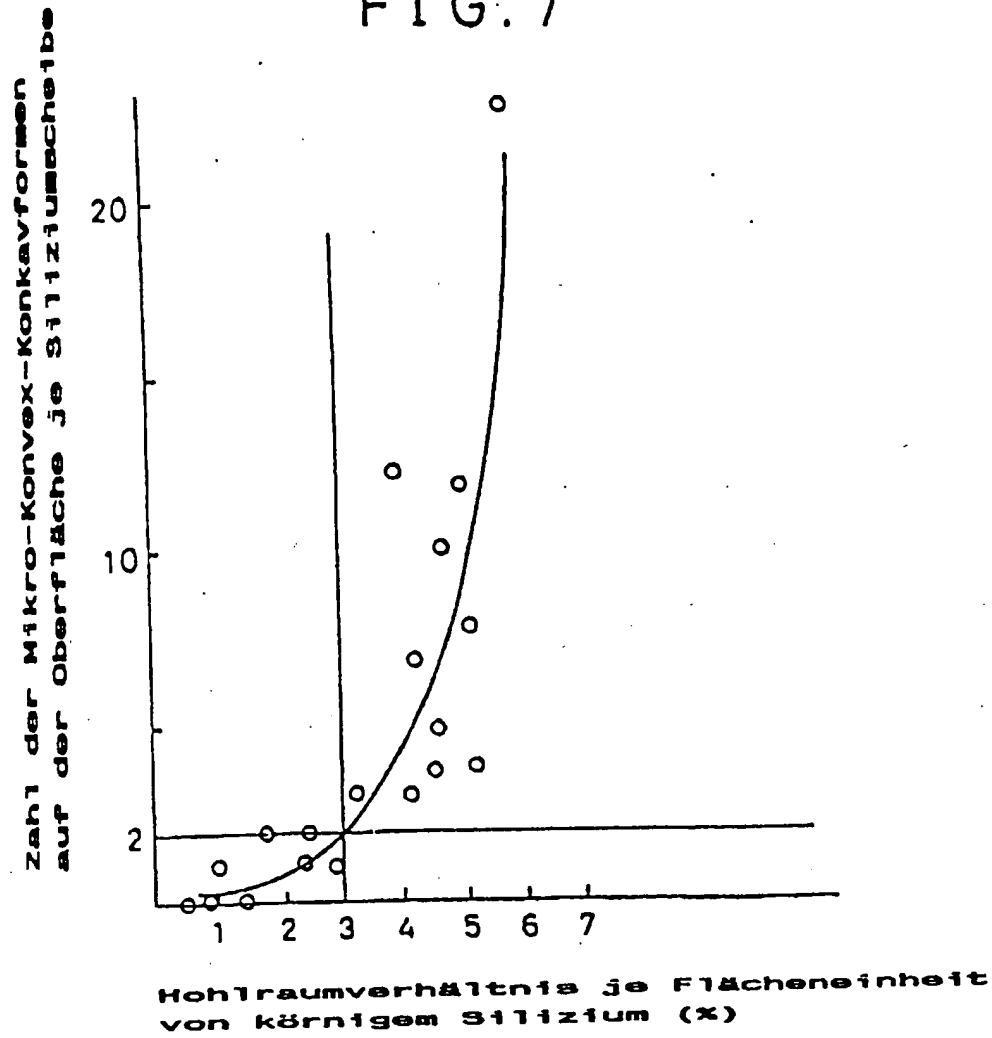




FIG. 8

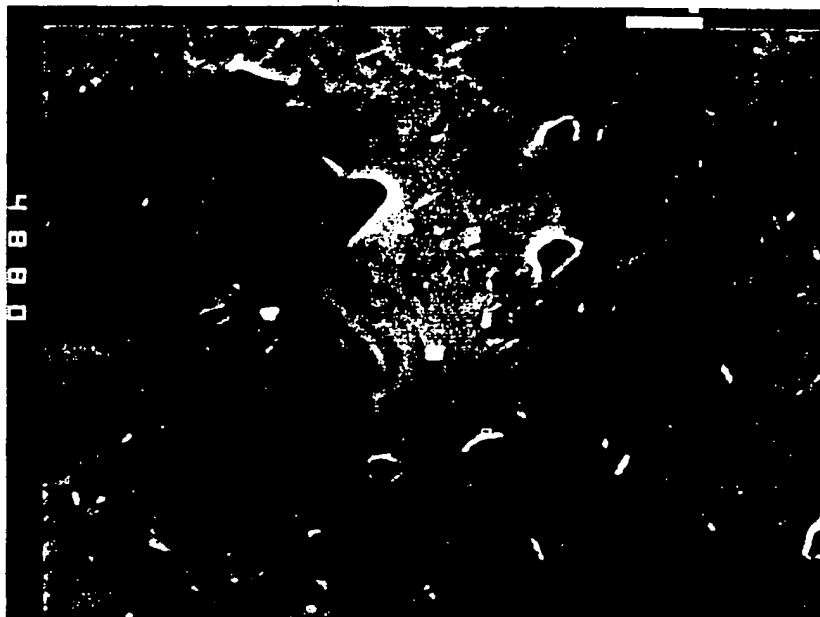


FIG. 9

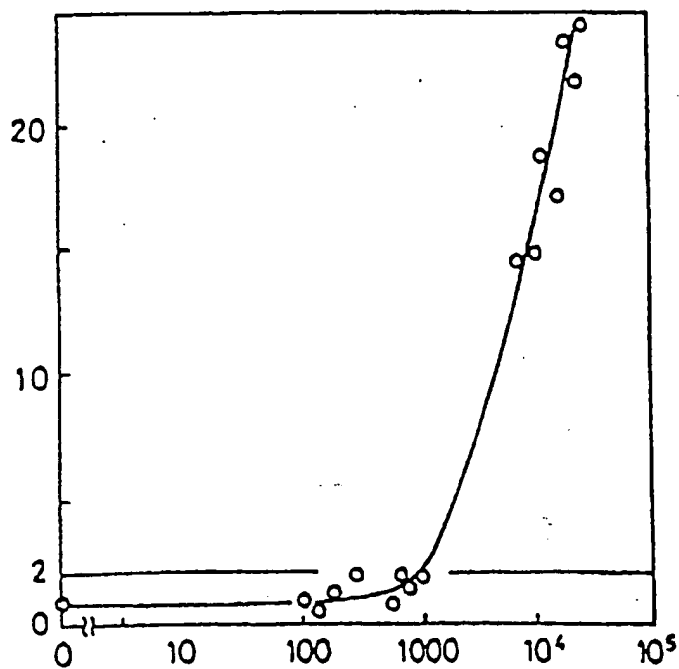


FIG. 10



FIG.11

Zahl der Mikro-Konvex-Konkavformen  
auf der Oberfläche je Wafer (Nr.)



Spezifische Oberfläche von körnigem  
Silizium durch BET-Methode (cm<sup>2</sup>/g)

FIG. 12

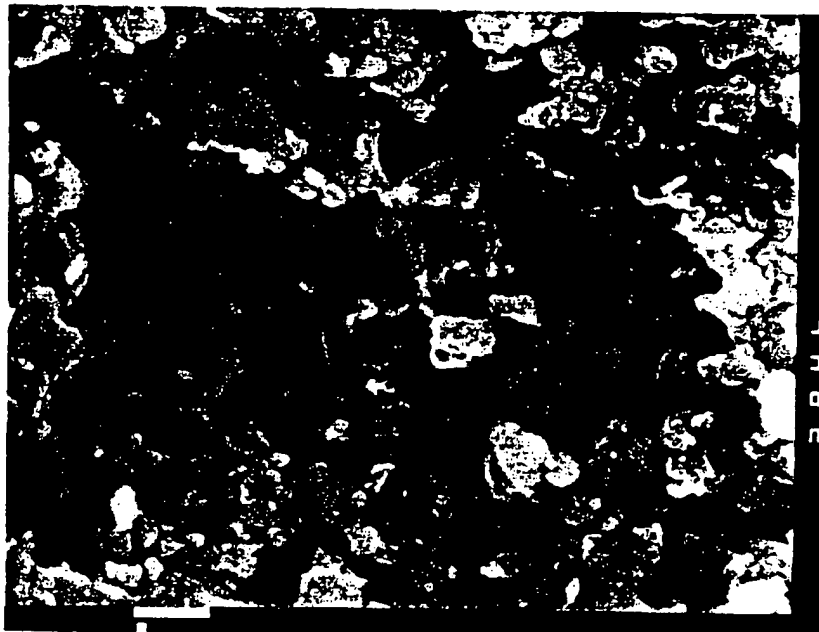


FIG. 13

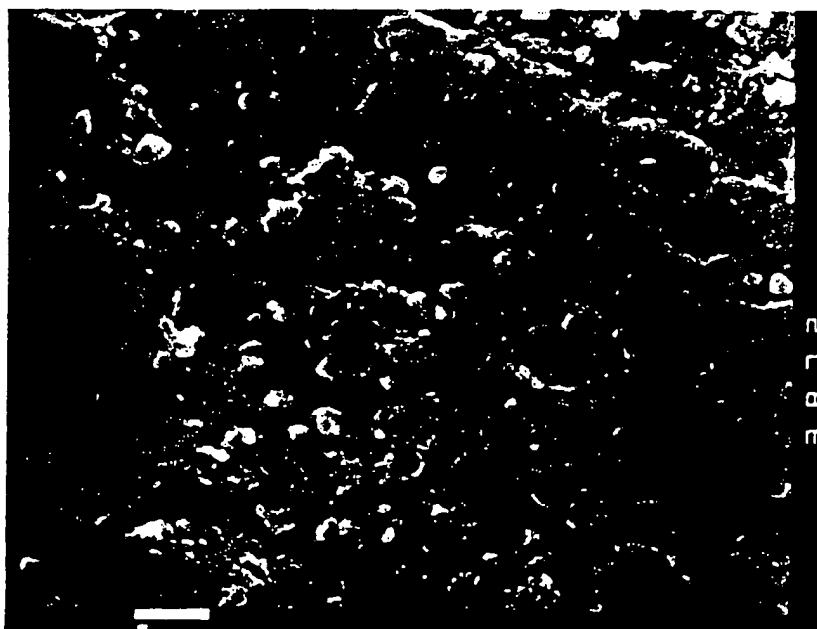


FIG. 14

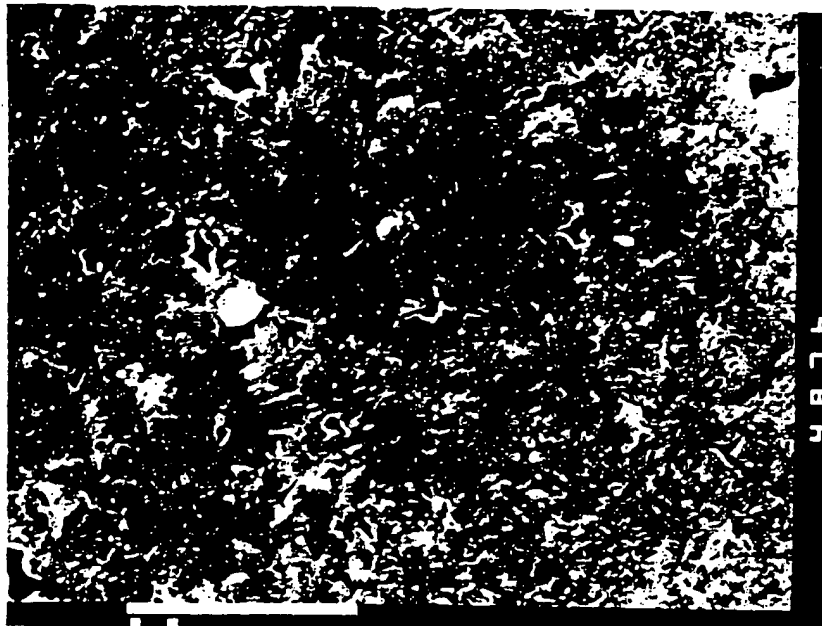


FIG. 15

